

PAT-NO: JP354160587A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54160587 A

TITLE: OXIDATION CATALYST FOR ESTER CARBOXYLATE PRODUCTION

PUBN-DATE: December 19, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAMURA, NOBUHIRO

IKEDA, MASANORI

TANABE, MASANORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASAHI CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP53024465

APPL-DATE: March 6, 1978

INT-CL (IPC): B01J023/64, B01J027/06, C07C067/05

ABSTRACT:

PURPOSE: A highly selective oxidation catalyst for carboxylate ester production having good production rate per Pd unit weight is provided by incorporating Pd metal, V metal or V compounds, and I single body or I compounds into carrier bodies.

CONSTITUTION: The above catalyst consists of carrier such as active carbon, silica gel, alumina gel, etc. which contains V metal or V compounds in 0.01 to 5, preferably 0.1 to 2 gram atoms as metal, and I single body or I compounds in 0.1 to 5, preferably 0.5 to 2 gram atoms as I atom per one atom of Pd metal. The Pd metal content in the carrier is not restricted, but 0.5 to 10 wt% of Pd metal per 100 wt% of the carrier is preferable. This catalyst is suited to oxidize conjugated dienes, olefins, aromatic hydrocarbons in the presence of carboxylic acid and molecular oxygen to produce ester carboxylate.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑪公開特許公報(A)

昭54—160587

⑫Int. Cl.⁸ 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)12月19日
 B 01 J 23/64 1 0 2 13(9) G 33 7624—4G
 B 01 J 27/06 // 16 B 602.2 7059—4G 発明の数 1
 C 07 C 67/05 6347—4H 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮カルボン酸エステル製造用酸化触媒

⑯特 願 昭53—24465

⑰出 願 昭53(1978)3月6日

⑱発 明 者 田村亘弘

富士市鮫島2番地の1 旭化成
工業株式会社内

同 池田正紀

富士市鮫島2番地の1 旭化成

工業株式会社内

⑲発 明 者 田辺正紀

倉敷市東富井1005の1 大高ア
パート3—0909

⑳出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6
号

㉑代 理 人 弁理士 青木朗

外3名

明 細 書

1. 発明の名称

カルボン酸エステル製造用酸化触媒

2. 特許請求の範囲

1. (II)パラジウム金属、印バナジウム金属もしくはバナジウム化合物及び印炭素単体もしくは炭素化合物を担体に担持させて成るカルボン酸エステル製造用酸化触媒。

2. 前記担体が活性炭である特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3. 前記触媒の担持成分組成が、パラジウム金属1グラム原子に対し、バナジウム金属もしくはバナジウム化合物(金属として)0.01〜5グラム原子及び炭素単体もしくは炭素化合物(炭素として)0.1〜5グラム原子である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、カルボン酸エステル製造用酸化触媒に関し、更に詳しくは、共役ジエン類、オレフィ

ン類又は芳香族炭化水素類をカルボン酸の存在下に酸化してカルボン酸エステルを製造するのに好適な触媒に関する。

前記したようなエステル化反応の触媒として、パラジウムを主成分とする各種触媒が既に知られている。しかしながら、パラジウムは非常に高価であるので、前記したようなカルボン酸エステルを経済的に有利に製造するためには、パラジウム単位重量当りの生産性を高くすることが要求されるが、従来公知の触媒の単位パラジウム重量当りの生産性は必ずしも満足なものとは言えず、当該生産性の向上が望まれていた。

本発明者らは、先に、パラジウム金属と炭素単体もしくは炭素化合物とからなる触媒を用いることにより1,3-ブタジエンとカルボン酸及び分子状酸素とから極めて選択性良く1,4-シアンロキシブテン-2が製造できる事を見出した(特開昭52-125107号及び同53-121518号公報参照)。

そこで、本発明者らは、パラジウム金属と炭素

単体もしくは炭素化合物とからなる四配位炭素の高選択性を維持しつつ、パラジウム単位重量当りのカルボン酸エステルの生産性を高めるべく調査検討した結果、(i)パラジウム金属、(ii)パナジウム金属もしくはパナジウム化合物及び炭素単体もしくは炭素化合物を担体に担持させて成る触媒を用いることにより、共役ジエン類、オレフィン類または芳香族炭化水素類が、カルボン酸および分子状酸素の存在下に高選択率でかつ単位パラジウム重量当りの生産性高くカルボン酸エステルに転化する事を見出し本発明を完成するに至った。

本発明に係るカルボン酸エステル製造用酸化触媒は、(i)パラジウム金属、(ii)パナジウム金属もしくはパナジウム化合物及び炭素単体もしくは炭素化合物を担体に担持させて成る。

本発明の触媒は、はじめ常法に従って担体に担持したパラジウム金属又は市販の担体付きパラジウム金属触媒に、パナジウム化合物と、炭素単体もしくは炭素化合物とを同時又は個々に担持させて製造することもできるし、また適当な担体にパ

ラジウム化合物とパナジウム化合物を混合させた後、これを還元した炭素単体もしくは炭素化合物を担持させて製造することもできる。後者の場合には還元剤としては従来使用されている任意のものを用いることができ、例えば、メタノール、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、水素などを好適に使用できる。

本発明の触媒の調製に使用されるパラジウム化合物は、担体に担持させるのに使用できる任意の化合物を含み、そのような化合物としては、例えばヘリゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩もしくはそれらの錯体などがあげられる。なか、前述の通り、常法により調製された微細な担体付きパラジウムを使用することもできる。

本発明に使用されるパナジウム化合物は、担体付きパラジウムに担持可能なものであれば、任意のものを使用することができ、そのような化合物としては、例えば、メタパナジウム酸アンモニウム、メタパナジウム酸ナトリウム、オルトパナジウム酸ナトリウム等のパナジウム酸塩、硫酸パナジウム、シュ

ウ酸パナジウム、パナジウムアセチルアセトナート、パナジウム-p-トルエンスルホンレートなどのオキシパナジウム化合物などが挙げられる。

本発明の触媒には炭素単体又は炭素化合物が用いられるが、本発明に使用される炭素化合物は、触媒調製時又はカルボン酸中の反応条件下で炭素イオン、炭素酸イオン又は炭素単体を遊離するものであればよい。このような炭素化合物としては、例えば、炭化水素；炭化アンモニウム、炭化テトラメチルアンモニウム、炭化テトラエチルアンモニウム、炭化テトラノルマルブチルアンモニウムなどの炭化アンモニウム誘導体；炭化リチウム、炭化ナトリウム、炭化カリウム、炭化ルビジウム、炭化セシウムなどのアルカリ金属炭化物；炭化メチル、炭化エチル、炭化イソプロピル、炭化ノルマルブチル、炭化メチレン、炭化ベンジルなどの有機炭化物；炭素酸カリウム、炭素酸ナトリウム、炭素酸バリウム、炭素酸鉛、炭素酸アンモニウムなどの炭素酸塩；炭素酸および酸化炭素が挙げられる。

本発明の触媒の組成は、パラジウム金属1グラム原子に対し、パナジウム金属又はパナジウム化合物は金属として0.01〜5グラム原子の範囲が好ましく、特に好ましくは0.1〜2グラム原子の範囲である。一方、パラジウム金属と炭素成分との比は、パラジウム金属1グラム原子に対し、炭素成分が炭素原子として0.1〜5グラム原子の範囲であるのが好ましく、特に好ましくは0.5〜3グラム原子の範囲である。

本発明の触媒に使用する担体としては、通常の触媒に用いられる一般的な不活性担体、例えば活性炭、シリカゲル、アルミナなどを使用できる。特に好ましい担体は活性炭である。前記触媒成分の担体に対する担持量には特に限定はないが、触媒活性、経済性、操作性などを勘案して通常、担体重量に対しパラジウム金属を0.5〜10重量%担持させる。

本発明に係るカルボン酸エステル製造用酸化触媒は、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-シクロヘキサジエンなどの共役ジエン類、

エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類又はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類と、カルボン酸及び分子状酸素とからカルボン酸エステル類を製造する反応の触媒として好適である。

本発明の触媒を用いる前記カルボン酸エステル類の製造反応に使用するカルボン酸は、特に制限はないが、炭素数2〜8の脂肪族カルボン酸が好ましく、酢酸が特に好ましい。

本発明に係る触媒を用いる前記反応は、気相反応又は液相反応のどちらでも採用できる。また、反応は常圧又は加圧下で実施することができ、加圧の場合は150%（ゲージ圧）以下で実施するのが好ましい。反応温度は50〜250℃が好ましく、特に好ましい温度は、60〜150℃である。

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 0.146 グラム (1.25ミリモル) および炭素酸カリウム

バナジン酸アンモニウム 0.25ミリモルを、実施例3ではメタバナジン酸アンモニウム 0.75ミリモルを、実施例4ではメタバナジン酸アンモニウム 2.5ミリモルを、実施例5では重バナジル 0.25ミリモルを、実施例6ではメタバナジン酸ナトリウム 0.75ミリモルを、実施例7ではオルトバナジン酸ナトリウム 0.75ミリモルを使用した以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。

このようにして調製した触媒のそれぞれを用いて実施例1の反応を繰り返した。結果を表-1に示す。

実施例8

炭素酸カリウムの代わりに炭化ルビウム 2.5ミリモルを使用した以外は、実施例1と同様にして触媒を調製し、これを用いて実施例1の反応を繰り返した。結果を表-1に示す。

実施例9

メタバナジン酸アンモニウム 0.146 グラム (1.25ミリモル) を水 100cc に溶解し、その水溶液に日本エンゲルヘルト社製 2-6-パラジウムカ

0.535 グラム (2.5ミリモル) を水 100cc に溶解し、その水溶液に日本エンゲルヘルト社製 2-6-パラジウムカーボン粉末 1.25 グラム (パラジウム金属として 2.5ミリグラム原子相当) を撹拌しながら添加した。次いで、水蒸気浴上で水を蒸発乾燥してから、120℃で2時間真空乾燥した。

このようにして調製した触媒を、酢酸 100cc とともに撹拌器、蒸発冷却器、ガス導入管および温度計を備えた 200cc 四つ口フラスコに入れ、100℃に加熱してから、1.3-ブタジエン及び酸素を各々 40cc/min の流速でガス導入管より流した。

1時間反応させた後、触媒を分離し、その酢酸をガスクロマトグラフィーで分析したところ、

1.4-ジアセトキシブテン-2 とごく少量の 3.4-ジアセトキシブテン-1 が生成していた。結果は表-1に示す。

実施例2〜7

実施例1で用いたメタバナジン酸アンモニウム 1.25ミリモルの代わりに、実施例2ではメタバ

ン酸粉末 1.25 グラム (パラジウム金属として 2.5ミリグラム原子相当) を撹拌しながら添加した。次いで、水蒸気浴上で水を蒸発乾燥してから 120℃で2時間真空乾燥した。このようにして調製した触媒を、炭素単体 0.317 グラム (炭素原子として 2.5ミリグラム原子) を溶解した酢酸溶液 100cc に浸漬して更に炭素単体を担持した。

このようにして調製した触媒を含む酢酸溶液 100cc をそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして実施例1の反応を実施した。結果は表-1に示す。

比較例1

メタバナジン酸アンモニウムを使用しなかった以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、これを用いて実施例1の反応を繰り返した。結果を表-1に示す。

以下余白

表-1

例	ベンゾジウム化合物 (ミリモル)	炭素化合物 (ミリモル)	シアセトキシブテン-2 生成量 (g/hr)	1,4-ジアセトキシブテン-2 生成量 (g/hr)
実施例1	NH_4VO_3 (155)	KI_2 (25)	2.45	9.0
2	" (95)	"	1.61	9.0
3	" (95)	"	2.33	9.0
4	" (25)	"	2.12	9.0
5	VO_2 (95)	"	1.90	9.0
6	NaVO_3 (95)	"	2.15	9.0
7	$\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (95)	"	1.96	9.0
8	NH_4VO_3 (155)	PbI_2 (25)	1.91	9.0
9	"	I_2 (25)	2.22	9.0
比較例1	なし	KI_2 (25)	1.16	9.0

(注) #1: 1,4-ジアセトキシブテン-2 と 3,4-ジアセトキシブテン-1 の合計量。
#2: シアセトキシブテン生成量中の 1,4-ジアセトキシブテン-2 の含有率。

上で水を蒸発乾燥した。この活性炭担持物をガラス反応管に充填し、先ず、150℃で酸素ガスを200ml/minの流速で2時間通じて乾燥し、次いで、300℃に昇温して水素ガスを200ml/minの流速で3時間通じて還元処理し、その後充分水洗し、120℃で2時間真空乾燥した。このようにして調製した活性炭担持パラジウム-ベンゾジウム触媒を炭素単体0.127グラム(1.0ミリグラム原子)を溶解した酢酸溶液100mlに投じて炭素単体を担持した。

このようにして調製した触媒を含む酢酸溶液100mlをそのまま攪拌器、還流冷却器、ガス導入口及び温度計を備えた200ml四つ口フラスコに入れ、100℃に加熱してから1,3-ブタジエン及び酸素をそれぞれ40ml/minの流速でガス導入口より流した。1時間反応させた後、反応液から触媒を分離し、その母液をガスクロマトグラフで分析したところ、1,4-ジアセトキシブテン-2とごく少量の3,4-ジアセトキシブテン-1が生成していた。結果は表-2に示す。

実施例10

1,3-ブタジエンの代わりにインブタレンを40ml/minの流速で流した以外は実施例1の触媒を用いて実施例1と同様の反応を実施した。その結果、メタリルアセテート0.67グラムが生成した。

実施例11

1,3-ブタジエンの代わりに酢酸溶液にトルエン30mlを加えて反応させた以外は、実施例1の触媒を用いて実施例1と同様の反応を実施した。その結果、0.53グラムのベンジルアセテートが生成した。

実施例12

メタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)0.29グラム(0.25ミリモル)とシニウ酸0.2グラムを水100mlに溶解して均一溶液を調製し、この水溶液を塩化パラジウム0.443グラム(2.5ミリモル)を溶解した0.1規定塩酸水溶液50mlと混合した。この溶液に30~50メッシュのヤシガラ活性炭5グラムを投じて3時間放置後、水浴

実施例13

メタバナジン酸アンモニウムおよびシニウ酸の使用量を3倍にし、更に活性炭の使用量を3グラムから12グラムに増加させた以外は、実施例12と同様にして触媒を調製し、これを用いて実施例12の反応を繰り返した。結果は表-2に示す。

比較例2

メタバナジン酸アンモニウム水溶液を用いなかった以外は、実施例12と同様にして触媒を調製し、実施例12の反応を繰り返した。結果は表-2に示す。

比較例3

炭素を担持させなかった以外は実施例12と同様にして触媒を調製し、これを用いて実施例12の反応を繰り返した。結果は表-2に示す。

比較例4

メタバナジン酸アンモニウム及び炭素単体のいずれも使用せずに実施例12と同様にしてパラジウム触媒を調製し、これを用いて実施例12の反

応を繰り返した。結果は表-2に示す。

表 - 2

例	バナジウム化合物 (ミリモル)	炭 素 (ミリグラム原子)	ジアセトキシブタン 生成量(g/hr)*1	1,4-ジアセトキシブ タン-2選択率%*2
実施例12	NH ₄ VO ₃ (0.25)	I ₂ (1.0)	1.06	99
“ 13	“ (1.25)	“	2.85	95
比較例 2	なし	“	0.94	99
“ 3	NH ₄ VO ₃ (0.25)	なし	0.37	86
“ 4	なし	“	0.45	71

(注)*1: 1, 4-ジアセトキシブタン-2と3, 4-ジアセトキシブタン-1の合計量。

*2: ジアセトキシブタン生成量中の1, 4-ジアセトキシブタン-2の含有率。

実施例14

メタバナジウム酸アンモニウム0.145グラム(1.25ミリモル)とシユウ酸1.0グラムを水50mlに溶解して均一溶液を調製し、この水溶液を塩化パラジウム0.443グラム(2.5ミリモル)を溶解した0.1規定塩酸水溶液50mlと混合した。この溶液に30~50メッシュのヤシガラ活性炭12グラムを浸漬して2時間放置後、水浴上で水を蒸発乾燥した。この活性炭担持物をガラス反応管に充填し、先ず150℃で窒素ガスを200ml/minの流速で3時間通じて乾燥し、次いで300℃に昇温して水素ガスを200ml/minの流速で3時間通じて還元処理し、その後充分水洗した。このようにして調製した活性炭担持パラジウム-バナジウム触媒を炭素酸カリウム0.535グラム(2.5ミリモル)を含む水溶液50mlに浸漬し、2時間放置後、水浴上で水を蒸発乾燥し、さらに120℃で2時間真空乾燥した。

このようにして調製した触媒を容量100mlに添加して得た溶液を用いて実施例13の反応を繰

り返した。結果は表-3に示す。

実施例15

メタバナジウム酸アンモニウム-シユウ酸水溶液の代わりに、シユウ酸バナジル(VOC₂O₆)0.194グラム(1.25ミリモル)を溶解した水溶液を用いた以外は実施例14と同様にして触媒を調製し、この触媒を用いて実施例14の反応を実施した。結果は表-3に示す。

比較例5

メタバナジウム酸アンモニウム-シユウ酸水溶液を使用しなかった以外は、実施例14と同様にして触媒を調製し、これを用いて実施例14の反応を繰り返した。結果は表-3に示す。

以下空白

例	ナリウム化合物 (モル)	炭酸カリウム (モル)	ジアセトキシブタン 生成量 (g/hr) × 10	1,4-ジアセトキシ ブタン-2-エチルアセ ト
実施例14	NH_4VO_3 (125)	KIO_3 (25)	2.28	9.9
15	VOCl_3 (125)	,	2.86	9.9
比較例8	なし	,	2.20	9.9

(注) * : 1,4-ジアセトキシブタン-2と1,4-ジアセトキシブタン

- 1 - の合計量。

* : 1,4-ジアセトキシブタン生成量中の1,4-ジアセトキシブタン-2の含有率。

特開昭54-160587 (B)

実施例16

1,3-ブタジエンの代わりにイソブチレンを40 ml/minの流速で流した以外は実施例12の触媒を用いて実施例12と同様の反応を実施した。その結果、メチルアセテート0.53グラムが生成した。

実施例17

1,3-ブタジエンの代わりに酢酸エチルにトルエン30 mlを加えて反応させた以外は、実施例12の触媒を用いて実施例12と同様の反応を実施した。その結果、0.48グラムのベンジルアセテートが生成した。

特許出願人

旭化成工業株式会社

特許出願代理人

弁護士 青 木 朋
 弁護士 西 條 和 之
 弁護士 石 田 敬 之
 弁護士 山 口 昭 之